

掺杂 $K_{0.22}WO_3$ 的晶体结构

郜超军, 文炼均, 王梓臣, 郝小雨, 卜坤, 郭佳慧, 郭娟

(郑州大学 物理工程学院, 郑州 450001)

摘要:采用固态化学反应法制备了掺杂钾钨青铜 $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$ ($M=Na, Ca, Sr, Ba, Y$ 和 $La; 0 \leq x \leq 0.20$). X射线衍射结果表明,在掺杂范围内,样品的晶体结构主相均为六方相,其中除 Na 以外, Ca, Sr, Ba, Y 和 La 都能够部分替代 K 进入六方晶格中.通过对实验结果的分析,提出了由参数 $H(n, x, t)$ 决定钨青铜类化合物掺杂机制的新观点.容忍因子 t 、化合价 n 和掺杂量 x 共同决定了此类材料的掺杂机制.对于不同的掺杂元素 M ,掺杂后样品 $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$ 的 H 在相同范围内时,其晶胞体积 V 随 x 的变化规律也相似.

关键词:钨青铜;离子掺杂;晶体结构;掺杂机制

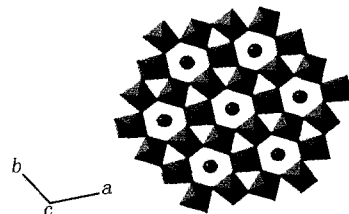
中图分类号: O742

文献标志码: A

通过在 WO_3 中掺入金属离子 M 得到非化学计量比的钨青铜化合物 M_xWO_3 ($0 < x < 1$)^[1-4],其被广泛应用于电致变色装置、湿度传感器和光学信号处理等领域^[5-9].在此类材料中有一些具有超导电性(SC),其中钾钨青铜 K_xWO_3 不仅具有超导电性 SC 而且有电荷密度波(CDW)的转变,因而被广泛研究^[10-14].

K_xWO_3 的晶体结构类型有四方和六方两种,文献[14-17]中所报道四方相和六方相的单相区所对应的 x 的范围分别为 $0.40 \leq x \leq 0.59$ 和 $0.18 \leq x \leq 0.33$.四方相的 K_xWO_3 仅具有 SC,而六方相的 K_xWO_3 不仅具有 SC 还有 CDW,因而六方相的 K_xWO_3 具有更丰富的物理现象,也引起了人们极大的兴趣.图 1 显示了六方相 K_xWO_3 的结构示意图,其中 K 嵌套在 WO_6 骨架构成的六方型隧道中.

文献研究表明,通过对钨青铜进行元素掺杂,可以在不同程度上对其物性产生影响.钠钨青铜 Na_xWO_3 由于具有独特的光学性能和优越的抗酸能力,因而人们对其进行了极其深入的研究^[18-19].郭元茹等人研究发现^[20-21],当 $x > 0.3$ 时在 Na_xWO_3 中掺入与 Na^+ 离子半径相近的稀土离子 La^{3+} 时,所得到稀土钠钨青铜 $Na_xLa_yWO_3$ 的电导率比未掺杂时高一个数量级.这是由于 La 对 Na 部分替代后其晶体结构及能带结构产生了较大的变化,所以导致电导率得到了显著提高.李昕等^[22]对四方 K_xWO_3 进行了稀土掺杂,在相同扩渗时间和温度下,分别以 $LaCl_3$ 和 $CeCl_4$ 作渗剂,制备了 $K_{0.57}La_{0.0062}WO_3$ 和 $K_{0.59}Ce_{0.0014}WO_3$,发现在一定温度下前者的最高电导率为 $2.03 S \cdot cm^{-1}$,而后者最高电导率仅有 $0.0834 S \cdot cm^{-1}$,说明掺入不同元素会对物性产生不同程度的影响.郭娟等^[14]曾对钾钨青铜 $K_{0.20}WO_3$ 进行了 Ca 掺杂的初步研究^[14],制得了 $(K_{1-2x}Ca_x)_{0.20}WO_3$ ($0 < x < 0.3$) 样品,发现随着名义钙含量的增加,当 $x=0.1$ 和 0.2 时 CDW 转变表现出被抑制的趋势,而当 $x=0.3$ 时表现出增强的趋势.这表明利用 Ca 对 K 部分替代后,样品的 CDW 可在一定程度上被调控.但是由于该结果中 Ca 并没有完全掺入晶格,即使在最低掺杂量时 X 射线衍射图上也有很明显的杂相,而且未掺 Ca 的 $K_{0.20}WO_3$ 中也有少量杂相.所以为了更系统地对钾钨青铜的元素掺杂进行研究,选择没有杂相的 $K_{0.22}WO_3$ 作为研究对象,分别用不同价态和不同半径的离子进行掺



K原子嵌套在六方型隧道中

图1 六方相 K_xWO_3 的结构示意图

收稿日期:2016-04-28;修回日期:2016-06-29.

基金项目:国家自然科学基金(51302249)

第1作者简介:郜超军(1978-),男,河南浉池人,郑州大学实验师,主要从事钨青铜材料研究,E-mail: gaochaojun@zzu.edu.cn.

通信作者:郭娟(1978-),女,河南沁阳人,郑州大学副教授,博士,主要从事功能材料研究,E-mail: guojuan@zzu.edu.cn.

杂,研究部分 K 被其他离子替换后钾钨青铜结构的变化,并对掺杂离子是如何影响 $K_{0.22}WO_3$ 结构的机制进行了深入的探讨,提出了关于钨青铜类化合物掺杂机制的经验公式.

1 样品的制备与表征

以 K_2WO_4 , WO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$, CaO , $SrCO_3$, $BaCO_3$, Y_2O_3 , La_2O_3 以及 W 粉为原料(K_2WO_4 是由物质的量比为 1:1 的 K_2CO_3 和 WO_3 在箱式炉中 $850^\circ C$ 的温度下烧结 12 h 获得),按一定的物质的量进行配比.反应物充分混合研磨后,用 10 MPa 的压强压成直径为 10 mm 的圆片,然后放入石英管中抽真空密封,最后在箱式炉中以 $650^\circ C$ 的温度烧结 12 h 制得样品.

样品的粉末 X 射线衍射(XRD)数据在 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪($Cu K\alpha$ 射线)上搜集,晶胞参数通过 Powder X 程序^[23]利用最小二乘法计算得到.

2 结果与讨论

制备了名义掺杂量为 $0 \leq x \leq 0.20$ 的各系列样品 $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$ ($M=Na, Ca, Sr, Ba, Y$ 和 La).物相分析表明,样品 $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$ 的晶体结构主相仍为六方相.

图 2(a)和图 2(b)分别是用 $CaCO_3$ 和 CaO 为钙源,对 $K_{0.22}WO_3$ 进行钙掺杂后得到样品 $(K_{1-x}Ca_x)_{0.22}WO_3$ 的 XRD 图谱.通过物相分析可知,各样品中除了六方相的主相外还存在少量 WO_3 杂相.通过对比图 2(a)和图 2(b)发现,选用不同的钙源对所制备样品的晶体结构影响很小.因此,在下文中关于钙掺杂的讨论中都用以 $CaCO_3$ 为钙源所制备样品的结果进行讨论.

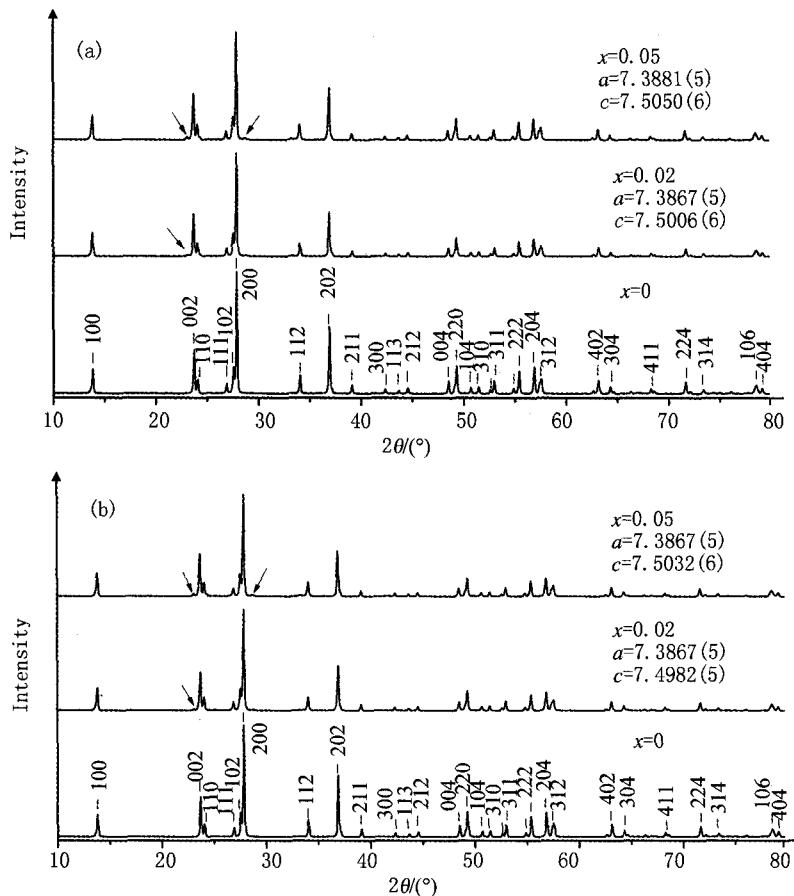


图2 以 (a) $CaCO_3$ 和 (b) CaO 为钙源制备的样品 $(K_{1-x}Ca_x)_{0.22}WO_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$)的XRD图谱(图中箭头表示 WO_3 的衍射峰)

从图 2a 中可以看出,当 $x=0.02$ 和 0.05 时,晶胞参数 a 和 c 有明显的差异,这表明 Ca 掺入了 $K_{0.22}WO_3$ 结构中,使 $K_{0.22}WO_3$ 的晶胞发生了不同程度的变化.图 2a 中 WO_3 衍射峰的出现,表明实验未严格按照配比方程中的化学计量比进行反应, WO_3 有剩余.

从图 3 中可以看出,当 $0.02 \leq x \leq 0.20$ 时,各样品的 XRD 图谱与未掺杂时基本一致,没有杂峰的出现.该结果表明,实验应该按配比方程中的化学计量比进行了反应,Ba 掺入六方晶格中生成了 $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$.

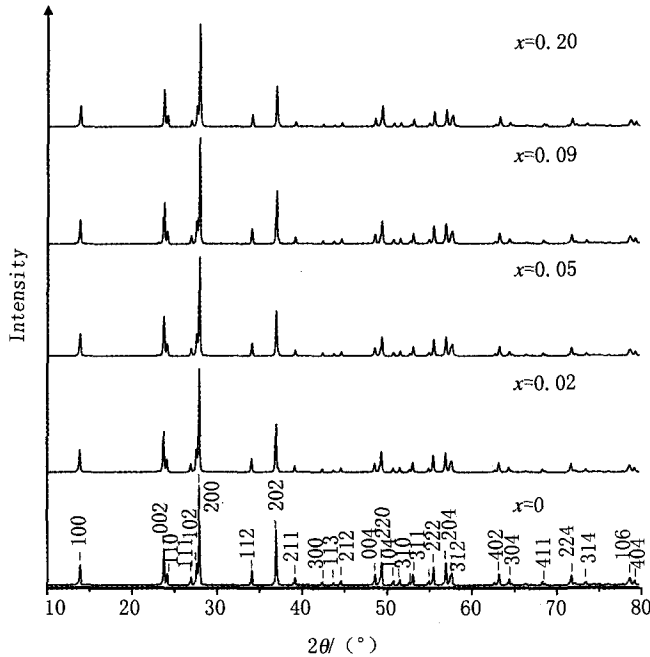


图3 样品 $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 的XRD图谱

图 4 为 $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$ 样品的晶胞参数以及晶胞体积与掺杂量 x 的关系图.从图 4 可以看出,在 $0 \leq x \leq 0.20$ 的范围内,晶胞参数 c 基本不随掺杂量 x 变化,而 a 与 V 随 x 呈下降趋势,且 a 和 V 的变化趋势基本相同,因此 Ba 掺杂样品晶胞 V 的变化主要来源于 a 的变化.

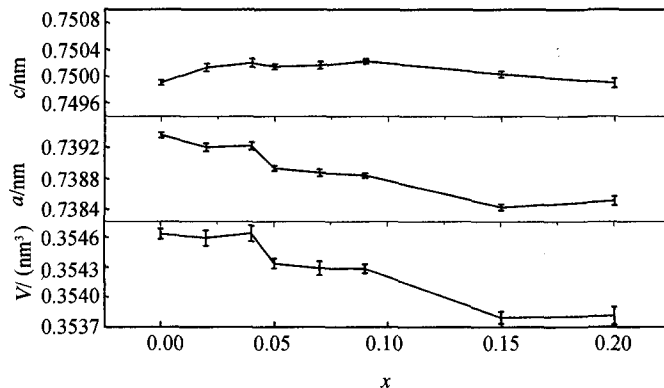
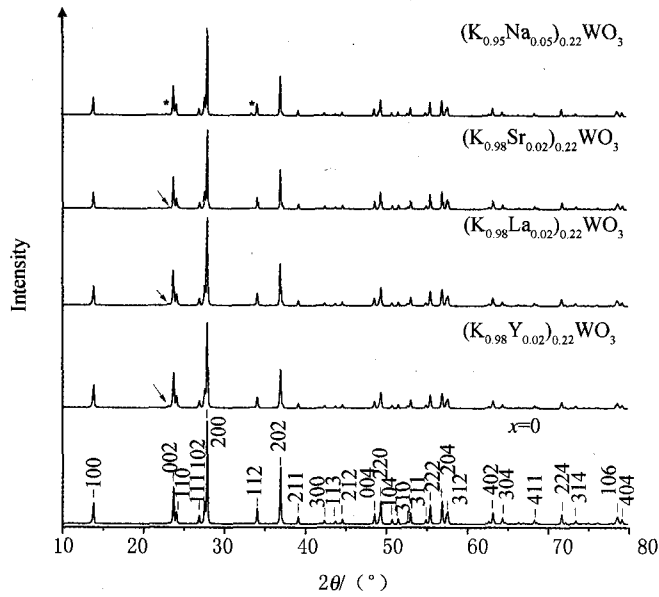


图4 样品 $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$ 的晶胞参数和晶胞体积与掺杂量 x 的关系图

为了研究不同价态离子掺杂对 $K_{0.22}WO_3$ 结构的影响,还选用了 Na, Sr, Y 和 La 进行了掺杂,制得的样品 $(K_{1-x}T_x)_{0.22}WO_3$ ($T=Na, Sr, Y$ 和 La) 的 XRD 图谱如图 5 所示.实验结果表明,Na 掺杂样品的 XRD 图显示很可能生成了 Na_xWO_3 ,所以判定 Na 未能掺入六方晶格中,而 Sr, Y 和 La 掺杂的情形与 Ca 掺杂相近,有 WO_3 的杂相出现,所以可以判定这些元素进入了晶格.以上实验结果表明,离子的价态对 $K_{0.22}WO_3$ 掺杂有一定影响.



图中箭头表示 WO_3 的衍射峰, *表示 Na_xWO_3 的衍射峰.
图5 样品 $(K_{1-x}T_x)_{0.22}WO_3$ ($T=Na, Sr, Y$ 和 La) 的XRD图谱

图 6 中平行于 x 轴的线表示 $K_{0.22}WO_3$ 的晶胞体积所在位置. Y 和 La 掺杂后样品的晶胞体积比 $K_{0.22}WO_3$ 的晶胞体积明显增大, Ca 和 Sr 掺杂后样品的晶胞体积不仅大于未掺杂样品的晶胞体积, 而且随 Ca 含量与 Sr 含量的增加逐渐增大. 然而 Ba 掺杂后样品的晶胞体积却小于 $K_{0.22}WO_3$ 的晶胞体积, 并随 Ba 含量的增加而逐渐减小.

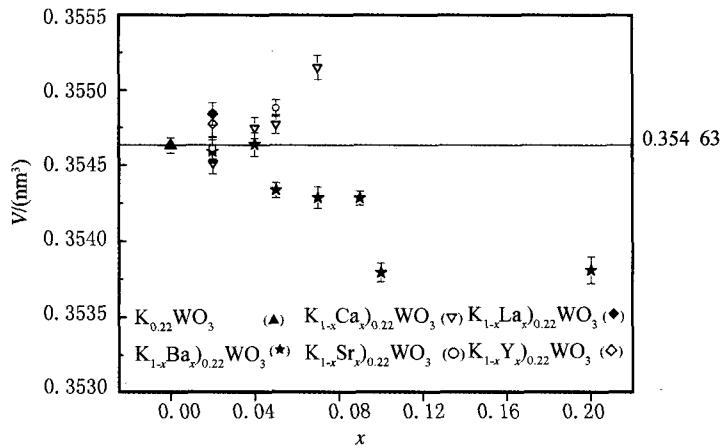


图 6 样品 $(K_{1-x}A_x)_{0.22}WO_3$ 的晶胞体积 V 与 x 的关系图

文献研究表明, 当容忍因子 $t > 1$ ($t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_W + R_O)}$, 其中 R_A 表示钨青铜中金属或稀土离子 A 的离子半径, R_W 和 R_O 分别表示钨青铜中钨和氧的离子半径) 时, 钨青铜易形成六方结构^[24]. 根据此判据, 当 $t < 1$ 时掺杂元素不能掺入六方结构, 而本文的结果中, Ca, Y 和 La 的容忍因子均小于 1, 但是它们能掺入六方 K_xWO_3 结构中, 因此 t 判据不能对其做出合理的解释.

在钨青铜以及钇钨青铜中, 掺入 WO_6 骨架中的 La 和 Y 会贡献其全部价态^[25], 以及在本实验中不同价态的离子掺杂后制得的样品晶胞体积 V 表现出不同的变化趋势, 表明对 WO_6 结构掺入离子的过程中, 化合价可能起了一定作用. 图 6 又表明 x 与 V 之间存在一定的关系, 因此同时考虑容忍因子 t , 化合价 n 以及掺杂量并做如下推测:

1) 钨青铜 R_yWO_3 ($0 < y < 1$) 中存在参数 $S = 2n_R t_R$, 其中 n_R 和 t_R 分别表示元素 R 的化合价和元素 R 所形成钨青铜的容忍因子. 当在钨青铜 R_yWO_3 中掺入 A 元素欲生成 $(R_{1-x}A_x)_yWO_3$ ($0 < x < 1$) 时, 存在参数 $S = xn_A t_A + 2(1-x)n_R t_R$, 其中 n_A 和 t_A 分别表示元素 A 的化合价和元素 A 所形成钨青铜的容忍因子.

2) 当 $H(= \frac{S}{S_0}) > 0.990$ 时, 易形成 $(R_{1-x}A_x)_yWO_3$. 当 $H < 0.990$ 时, 无法形成 $(R_{1-x}A_x)_yWO_3$, 即 A 无法替代 R 进入 R_yWO_3 结构中.

3) 当 $H > 0.990$ 时, 若存在 $0.998 < H \leq 1$, 则元素 A 几乎全部掺入 R_yWO_3 结构中, 且样品 $(R_{1-x}A_x)_yWO_3$ 的晶胞体积随 x 的增加而减小; 否则当 $0.990 < H \leq 0.998$ 或 $H > 1$ 时, 其样品的晶胞体积随 x 的增加而增加.

以 Na_xWO_3 中掺 La 为例^[16], 根据上述公式, 可以计算出 $H_{La} > 0.990$, 因而文献研究表明 La 能够部分替代 Na 进入 Na_xWO_3 结构中. 再如, 在 K_xWO_3 中掺入 Ce 和 La, 可以计算 H_{La} 和 H_{Ce} 都大于 0.990, 所以与文献研究结果相一致^[22], Ce 和 La 也能够部分替代 K 掺入 K_xWO_3 结构中. 表 1 以 $K_{0.22}WO_3$ 为例列出了本实验中部分 H .

表 1 $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$ 的参数 H 值

元素	掺杂量 x	H	元素	掺杂量 x	H
Na	0.02	0.989 3	Ba	0.02	0.9998
	0.05	0.973 1		0.05	0.9995
	0.10	0.946 3		0.09	0.9992
		0.20		0.9981	
Ca	0.02	0.998 1	Sr	0.002	0.9987
	0.05	0.9953		0.005	0.9967
	0.07	0.9935			
Y	0.02	1.0027	La	0.02	1.0041

注: 计算 H 中的各容忍因子 t 时所用到的离子半径均引自文献^[6].

从表 1 可以看出, 当掺杂量 $x \geq 0.02$ 时, 总有 $H_{Na} < 0.990$, 所以 Na 无法替代 K 进入六方晶格中, 这与实验相符; 当掺杂量 $x \leq 0.20$ 时, Ba 掺杂总有 $0.998 < H_{Ba} \leq 1$, 因此样品 $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$ 的晶胞体积随掺杂量 x 的增加而减小, 这与图 4 中的实验现象相一致; 当 $x > 0.2$ 时, Ca 和 Sr 掺杂有 $0.99 < H_{Ca} \leq 0.998$ 和 $0.99 < H_{Sr} \leq 0.998$, 因此样品的晶胞体积随 x 的增加而逐渐增大, 这与图 6 中的变化趋势相符; 对于 Y 和 La 掺杂, 在 $x = 0.02$ 时, H_y 和 H_{La} 都大于 1, 所以如图 6 所示, 掺杂后样品的晶胞体积明显大于 $K_{0.22}WO_3$ 的晶胞体积.

由此可知, 离子能否替代 K 掺入 $K_{0.22}WO_3$ 结构中, 以及掺杂后样品的晶胞体积随掺杂量如何变化, 是离子半径、化合价和掺杂量共同作用的结果, 即由参数 H 决定晶体的结构变化.

3 结 论

采用固态化学反应法制备了 $(K_{1-x}Na_x)_{0.22}WO_3$ $(K_{1-x}Ca_x)_{0.22}WO_3$ $(K_{1-x}Sr_x)_{0.22}WO_3$ $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$ $(K_{1-x}Y_x)_{0.22}WO_3$ 和 $(K_{1-x}La_x)_{0.22}WO_3$, 其中 $0 \leq x \leq 0.20$. 实验表明, 不同掺杂元素对 $K_{0.22}WO_3$ 晶体结构的影响也不同. XRD 分析结果显示, 所有样品的主相均为六方相. 通过对实验数据的分析发现, 掺杂元素能否部分替代 K 进入六方晶格取决于参数 $H(n, x, t)$ 值的大小, 即当 H 大于某一临界值时, 掺杂元素能够替代 K 进入晶格, 反之则不行, 而且不同元素掺杂后, 样品的晶胞体积随 x 的变化也和参数 H 的大小有一定关联.

参 考 文 献

- [1] Gardner W R, Danielson G C. Electrical Resistivity and Hall Coefficient of Sodium Tungsten Bronze[J]. Phys Rev, 1954, 93(1): 46-51.
- [2] Mott N F. The degenerate electron gas in tungsten bronzes and in highly doped silicon[J]. Philos Mag A, 1977, 35(1): 111-128.
- [3] Brown B W, Banks E. The Sodium Tungsten Bronzes [J]. J Am Chem Soc, 1954, 76(4): 963-966.

- [4] Bullet D W. Bulk and surface electron states in WO_3 and tungsten bronzes [J]. *J Phys C Solid State Phys*, 1983, 16(11): 2197-2207.
- [5] Tsuyumoto I, Kudo T. Humidity sensor using potassium hexagonal tungsten bronze synthesized from peroxo-polytungstic acid and its resistivity change mechanism [J]. *Materials Research Bulletin*, 1996, 31(1): 17-28.
- [6] Hutchins M, Kamel N, Abdel-Hady K. Effect of oxygen content on the electrochromic properties of sputtered tungsten oxide films with Li+ insertion [J]. *Vacuum*, 1998, 51(3): 433-439.
- [7] Massarotti V, Capsoni D, Bini M, et al. Structural and Spectroscopic Properties of Pure and Doped $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ Tungsten Bronze [J]. *Phys Chem B*, 2006, 110(36): 17798-17805.
- [8] Zhu Z T, Musfeldt J L, Teweldemedhin Z S, et al. Vibrational Properties of Monophosphate Tungsten Bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m=4,6$) [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(9): 2940-2944.
- [9] Andrew J G, Lain M, Madeleine H. The First Structural and Spectroscopic Characterization of a Neptunyl Polyoxometalate Complex [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(45): 13350-13351.
- [10] Stanley R K, Morris R C, Moulton W G. Conduction properties of the hexagonal tungsten bronze, Rb_xWO_3 [J]. *Phys Rev B*, 1979, 20(5): 1903-1914.
- [11] Cadwell L H, Morris R C, Moulton W G. Normal and superconducting properties of K_xWO_3 [J]. *Phys Rev B*, 1981, 23(5): 2219-2223.
- [12] Shanks H R. Enhancement of the superconducting transition temperature near a phase instability in Na_xWO_3 [J]. *Solid State Communications*, 1974, 15(14): 753-756.
- [13] Skokan M R, Moulton W G, Morris R C. Normal and superconducting properties of Cs_xWO_3 [J]. *Phys Rev B*, 1979, 20(9): 3670-3677.
- [14] 郭娟, 郜超军, 朱志立, 等. 钾钨青铜 K_xWO_3 的晶体结构和电输运特性研究 [J]. *低温物理学报*, 2014, 36(04): 270-275.
- [15] Hussmn A, Kihlberg L. Intergrowth tungsten bronzes [J]. *Acta Cryst A*, 1976, 32: 551-557.
- [16] Wu P M, Hart C, Luna K, et al. Synthesis and transport properties of superconducting thin films of $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$: Tc reduction due to disorder [J]. *Phy Rev B*, 2014, 89(18): 1493-1507.
- [17] Haldolaarachchige N, Gibson Q, Krizan J, et al. Superconducting properties of K_xWO_3 tetraonal tungsten bronze and the superconducting phase diagram of the tungsten bronze family [J]. *Phys Rev B*, 2014, 89(10): 231-236.
- [18] Greenblatt M, Monophosphate T B. A New Family of Low-Dimensional, Charge-Density-Wave Oxides [J]. *Acc Chem Res*, 1996, 29(5): 219-228.
- [19] Straumanis M E. The Sodium Tungsten Bronzes. I. Chemical Properties and Structure [J]. *J Am Chem Soc*, 1949, 71(2): 679-683.
- [20] 郭元茹. 多元渗法制备稀土钨青铜及其磁电性能与结构研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
- [21] 庞晓红, 张桂玲, 杨路清, 等. 稀土钠钨青铜 $\text{Na}_x\text{La}_y\text{WO}_3$ 结构与导电性的理论研究 [J]. *化学学报*, 2007, 65(13): 1197-1201.
- [22] 李昕, 刘冰, 谢成德. 稀土气相扩渗法制备稀土钨青铜 $\text{K}_x\text{Ln}_y\text{WO}_3$ 及电性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(5): 900-904.
- [23] Dong C. PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing [J]. *J Appl Cryst*, 1999, 32(4): 838.
- [24] 郭娟, 卢喜凤, 郜超军, 等. 元素 A 对钨青铜 A_xWO_3 晶体结构的影响 [J]. *功能材料*, 2015, 46(17): 17008-17013.
- [25] Kasl C, Hoch M J R. Properties of trivalent-ion doped tungsten bronzes [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(7): 3003-3012.
- [26] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.

Doped $\text{K}_{0.22}\text{WO}_3$ Crystal Structure

GAO Chaojun, WEN Lianjun, WANG Zichen, HAO Xiaoyu, BU Kun, GUO Jiahui, GUO Juan

(School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Doped potassium tungsten bronzes $(\text{K}_{1-x}\text{M}_x)_{0.22}\text{WO}_3$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Y}$ and La ; $0 \leq x \leq 0.20$) were synthesized with solid state reactions. X-ray diffraction analysis results reveal that the main phase of crystal structure for all samples is the hexagonal phase. In $\text{K}_{0.22}\text{WO}_3$, K can be partially substituted by all the doped elements except Na. The parameter $H(n, x, t)$ about the doping mechanism of the tungsten bronzes is given according to the experimental data. The doping of the tungsten bronzes depends on parameters tolerance factor t , valence n and doping concentration x . For different doped element M, the cell volume of samples $(\text{K}_{1-x}\text{M}_x)_{0.22}\text{WO}_3$ has the similar x dependence as the parameter H falling into the same range.

Keywords: tungsten bronzes; ion-doping; crystal structure; doping mechanism